Über die Bromtensionen von wässerigen brom- und elektrolythaltigen Lösungen.

✱

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt

von

PAUL GERHARD

aus

Göttingen.

═

Göttingen 1926

Druck: Schlesische Dorfzeitung (Wohlauer Zeitung), G. m. b. H., Wohlau

Referenten:

Prof. Dr. Jander

Prof. Dr. Windaus.

Tag der mündlichen Prüfung: 24. November 1926.

Gewidmet
meinen Lieben,
insbeſondere meiner lieben
Mutter,
und denen, die mich
unterſtützten!

Die vorliegende Untersuchung wurde in der anorganischen Abteilung des Allgemeinen Chemischen Instituts der Universität Göttingen unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Jander ausgeführt.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Dr. Jander für seine Hilfe und seinen stets gewährten Rat meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Einteilung.

I. Einleitung.

II. Analytische Grundlagen.

III. Beschreibung der Apparate und der Versuche.
   1. Statisches Verfahren.
   2. Verfahren, die auf dynamischer Grundlage beruhen
      a. Waschflaschenapparatur.
      b. Apparat für ein Verfahren nach dem Gegenstromprinzip.

IV. Auswertung der Versuche.
   1. Berechnung der Versuchsergebnisse.
   2. Berücksichtigung der Fehlerquellen.
      a. Einfluß der Luft.
      b. Einfluß der Temperatur.
   3. Berechnung der Brom-, Bromionen- und Tribromionenkonzentrationen.
   4. Untersuchte Lösungen.
   5. Tabellarische Uebersichten und Folgerungen
   6. Berechnung der Gleichgewichtskonstanten.

V. Versuch, die sogenannten Hydratzahlen aus den gewonnenen Tensionswerten zu errechnen.

VI. Zusammenfassung.

Literatur-Verzeichnis.

1. a) W. Manchot und F. Oberhauser, Z. f. anorg. u. allg. Ch. 130, 161, 1923.
   b) W. Manchot und F. Oberhauser, Z. f. anorg. u. allg. Ch. 130, 168, 1923.
   c) G. Jander und H. Feit, Z. f. anorg. u. allg. Ch. 136, 305, 1924.
   d) W. Manchot und Steinhauser, Z. f. anorg. u. allg. Ch. 138, 304, 1924.
   e) W. Manchot und F. Oberhauser, Z. f. anorg. u. allg. Ch. 138, 357. 1924.
   f) W. Manchot und F. Oberhauser, B. 57, 29, 1924.
   g) W. Manchot, Z. f. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel 47, 261, 192[illegible].
   h) W. Manchot und F. Oberhauser, Z. f. anorg. u. allg. Ch. 139, 40, 1925
   i) W. Manchot, Z. f. anorg. u. allg. Ch. 144, 257, 1925.
2. Treadwell II, 9. Auflage Seite 554.
3. F. Rheinthaler, Chem. Ztg. 36, 713, 1912.
4. L. W. Winkler, Chem. Ztg. 1899, 688.
5. A. Jakowkin, Z. f. phys., Ch. 20, 19, 1896.
6. W. J. Jones, Journ. Ch. Soc. 99, 392, 1911.
7. M. Roloff, Z. f. phys. Ch. 13, 327, 1894.
8. A. F. Joseph und Jinendradasa, Journ. Ch. Soc. 99, 274, 1911.
9. Walden, Leitvermögen der Lösungen, Band I Seite 198 ff.
10. Riecke, Z. f. phys. Ch. 6, 564.
11. G. Mc Ph. Smith, J. Am. Chem. Soc. 37, 722, 1915.
12. A. Noyes, J. Am. Chem. Soc. 34, 476, 1912.
13. W. Manchot, Z. f. anorg. u. allgem. Ch. 141, 45, 1924.
14. Walden, Leitvermögen Band I Seite 198.
15. Hantzsch, B. 59, 1102, 1926.

I. Einleitung.

Im Laufe der letzten Jahre ist eine Reihe von Arbeiten (1) über die Bromometrie und ihre Anwendungen erschienen. Der Vorteil der Bromometrie liegt unter anderem in dem Ersatz des teuren Jods und Jodkaliums durch Brom und Bromkalium, ein Nachteil dagegen in der schwierigeren Erkennung des Titrationsendpunktes und in der hohen Flüchtigkeit des Broms, die aber durch Elektrolytzusatz, wie durch die zitierten Arbeiten des Literaturverzeichnisses festgestellt worden ist, stark herabgedrückt werden kann.

Es war nun interessant, die sich durch verschiedenen Elektrolytzusatz zu wässeriger Bromlösung ergebende, mit der Natur des Elektrolyten sich ändernde Verminderung der Tension des Broms in Abhängigkeit von der Konzentration des Elektrolyten zu untersuchen. Eine von Manchot und seinen Mitarbeitern inzwischen angekündigte Veröffentlichung über ein ähnliches Thema gelangte mir bis heute nicht zur Kenntnis.

II. Analytische Grundlagen.

Alle Titrationen wurden nach der bromometrischen Methode vorgenommen. Die Umsetzung verläuft nach dem folgenden Reaktionsschema:

$$As_2O_3 + 2\,Br_2 + 2\,H_2O = 4\,HBr + As_2O_5.$$

Für die Titration wurden n/20-arsenige Säure und n/20 Bromlösung verwendet. Die n/20-arsenige Säure wurde aus umkristallisiertem und sublimiertem Arsenik durch Lösen in starker Natronlauge und nachfolgender Neutralisation mit Salzsäure unter Hinzufügung von Natriumbikarbonat hergestellt. (2)

Die n/20-Bromlösung enthielt im Liter neben Brom (ca. 1.3 ccm = ca. 4.1 g) ungefähr 150 g Kaliumbromid (ca. 1,26 n) und ungefähr 45 ccm konzentrierte Salzsäure (ca. 0,555 n). Der Gehalt dieser Lösung an Brom wurde jeden Tag neu ermittelt. Die nachfolgende Reihe von Titrationen läßt erkennen, daß in 14 Tagen bei täglichem Gebrauch der Gehalt an Brom sich um 1 % verringert.

Tabelle 1.

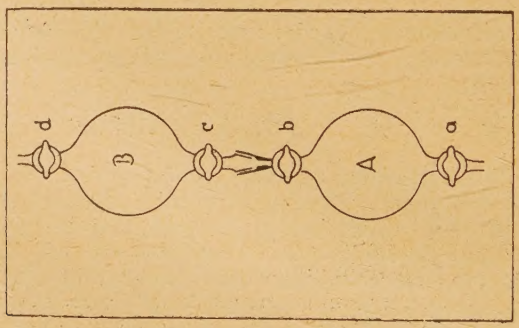
Dauer des Stehens der im Gebrauch befindlichen Lösung in Tagen:	Für 10 ccm n/20-arsenige Säure wurden verbraucht x ccm Bromlösung. x	Umrechnungsfaktor auf die n/20-Lösung:	in 1 ccm Bromlösung waren mg Brom:
0	9,505	1,0521	4,204
3	9,50	1,0526	4,206
6	9,505	1,0521	4,204
7	9,545	1,0477	4,187
8	9,55	1,0471	4,184
9	9,55	1,0471	4,184
10	9,555	1,0466	4,182
12	9,565	1 0455	4,178
13	9,60	1,0417	4,163

Bei den Titrationen wurde Chinolingelb als Indikator benutzt. (1 c). Der Umschlag von gelb in farblos war scharf. Als Unterlage für den Titrationskolben diente ein weißer Untersatz (Fliese). So konnte auch bei künstlicher Beleuchtung (elektrisches Licht) der Umschlag gut erkannt werden, besonders gut bei Verwendung von künstlichem Tageslicht. Ließ man die Bromlösung zur arsenigen Säure zu schnell fließen, so nahm die Intensität der Indikatorfarbe etwas ab, bevor alles dreiwertige Arsen oxydiert war, trat jedoch kurz vor dem Titrationsendpunkt wieder mehr hervor, sodaß trotzdem der Endpunkt deutlich erkannt werden konnte.

III. Beschreibung der Apparate und der Versuche.

1. Statisches Verfahren.

Zur Tensionsbestimmung wurde zuerst der folgende Apparat benutzt (s. Fig. 1).



Figur 1.

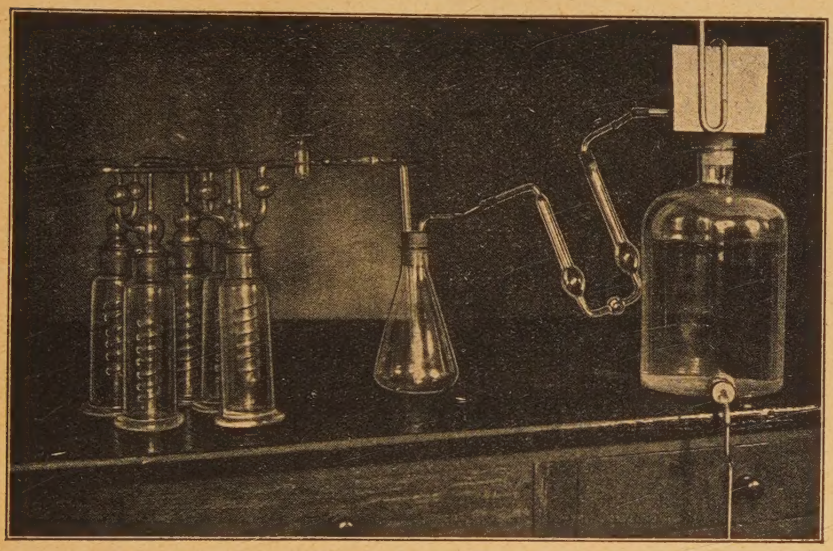
Die beiden trocknen Kolben A und B, die durch einen Kappenschliff zwischen b und c miteinander verbunden waren, wurden in einem temperaturkonstanten Raume mit der Wasserstrahlpumpe ausgepumpt. Es wurde dann durch den Schliffhahn a

die zu untersuchende Lösung in den Kolben A eingesaugt und dann die Hähne b und c geöffnet. Die im Kolben B, dessen Volumen bekannt war, nach dem Versuche vorhandene Brommenge sollte der Tension entsprechen. Bei den Vorversuchen zeigte es sich, daß nach 8 bis 14 Tagen erst Gleichgewicht trotz mehrmaligem Schütteln erreicht wurde. Die Versuche wurden daher abgebrochen.

2. Verfahren, die auf dynamischer Grundlage beruhen.

a. Waschflaschenapparatur (Apparat 1).

Die Tensionen wurden nun in der folgenden Apparatur bestimmt, deren Prinzip die Sättigung eines Luftstromes mit Bromdampf war (s. Fig. 2).



Figur 2.

Vier Spiralwaschflaschen waren aneinandergeschmolzen, eine fünfte war durch einen Kappenschliff mit dem vorhergehenden Aggregat verbunden. An die Waschflaschen schlossen sich, wieder durch einen Kappenschliff mit vorhergehendem Schliffhahn, ein Erlenmeyer-Kolben, ein Dreikugelrohr und der Aspirator an. Die Flüssigkeit in der fünften Waschflasche behielt ihre Bromkonzentration bei, wie durch Versuche bestätigt werden konnte. Sie wurde als maßgebend für die Gesamtkonzentration an Brom angesehen.

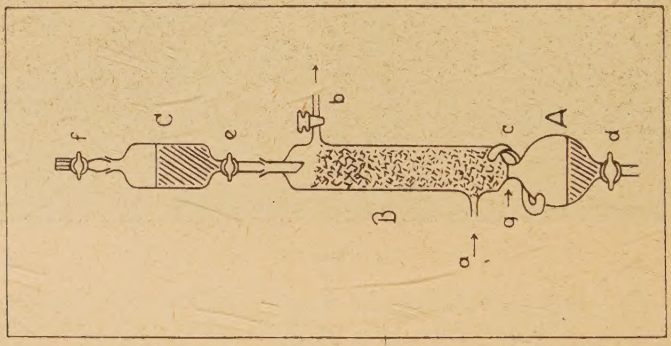
Der Gang eines Versuches war nun der folgende:

Die fünf Waschflaschen wurden gleichhoch mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt, die fünfte Waschflasche unmittelbar mit dem Aspirator verbunden und die Gasdichtigkeit der Apparatur geprüft. Nach der Prüfung, die vor jedem Versuch stattfand, wurde wieder Atmosphärendruck hergestellt und etwa 150 ccm Luft

durchgesaugt, damit in jeder Waschflasche der gleiche Bromdruck herrschte. Hierauf wurde der Hahn nach der fünften Waschflasche geschlossen, der Erlenmeyer und das Dreikugelrohr, in denen sich eine abgemessene Menge arseniger Säure befand, an die Waschflasche angeschlossen und mit dem Aspirator verbunden. Durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes und gleichzeitiges Ausfließenlassen von Wasser wurden die Waschflaschen und der Erlenmeyer auf den gleichen Unterdruck gebracht. Mit dem Messen des ausfließenden Wassers wurde begonnen, wenn die erste Gasblase im Erlenmeyer aufstieg. Die Dauer eines Versuchs betrug durchschnittlich 15 bis 60 Minuten. Durch Rücktitration mit der salzsauren Brombromkalium-Lösung wurde der Verbrauch an arseniger Säure unmittelbar bestimmt. Die Konzentration der Versuchslösung an Brom wurde dadurch erhalten, daß man 10 ccm der Versuchslösung (aus der fünften Waschflasche) in 25 ccm arsenige Säure fließen ließ und den Ueberschuß an arseniger Säure zurücktitrierte. Diese Daten ergaben unter Berücksichtigung des Barometerstandes, des Unterdruckes in der Apparatur, der Temperatur, der Dampfspannung des Wassers und der ausgeflossenen Menge Wasser die Tension an Brom.

b. Apparat für ein Verfahren nach dem Gegenstromprinzip (Apparat 2).

Zur Kontrolle wurden einzelne Werte mit dem folgenden Apparat bestimmt, der auf dem Gegenstromprinzip beruht (s. Fig. 3).



Figur 3.

Ein Glaszylinder B, der mit etwa 1 cm langen Glasröhrchen gefüllt war, war mit dem Kolben A (etwa 300 ccm Inhalt) verschmolzen und mit dem zylindrischen Gefäß C (ebenfalls etwa 300 ccm Inhalt) durch einen Kappenschliff verbunden. An den Zylinder waren ein Gaszuleitungsrohr a und ein Gasableitungsrohr b in der aus der Fig. 3 ersichtlichen Weise angeschmolzen; bei g lag noch eine großporige Siebplatte, die das Herunterfallen der Glasröhrchen verhinderte, aber der Flüssigkeit genug Raum zum Durchfließen bot. In den tropftrichterartigen Aufsatz C kam die zu untersuchende Lösung.

Vor Beginn des Versuchs wurden aus dem Gefäß C etwa 60 ccm der Lösung abgelassen. Diese verteilten sich in dem Zylinder B infolge der vielen Glasröhrchen weitgehend und ließen

beim Abfließen in den Kolben A Bromdampf und etwas Flüssigkeit im Zylinder B und in den Glasröhrchen zurück. Aus dem Kolben A entwich die Luft durch die Glasspirale c (wegen der Spannung im Glase mußte eine Glasspirale genommen werden), die dicht bei a mündete.

Nachdem dies geschehen war, konnte der eigentliche Versuch beginnen. An das Gasableitungsrohr b wurden wiederum der Erlenmeyer und das Dreikugelrohr angesetzt und letzteres mit dem Aspirator verbunden. Auch hier wurde das ausfließende Wasser erst gemessen, wenn die erste Gasblase in dem Erlenmeyer aufperlte. Zu gleicher Zeit wurde der Hahn e geöffnet, sodaß die Lösung in den Zylinder B eintropfte. Der Luftstrom, der durch das Gaszuleitungsrohr a eintrat, wurde allmählich nach dem Gegenstromprinzip mit Brom gesättigt und führte bei b die der maximalen Tension der Bromlösung entsprechende Menge Brom mit sich fort.

Die Versuche wurden schließlich in der Weise ausgeführt, daß die beiden Apparaturen hintereinandergeschaltet wurden. Der Luftstrom führte also aus dem Apparat 2 die dem Dampfdrucke des Broms entsprechende Menge Bromdampf mit sich fort; diese setzte sich im Erlenmeyer mit der arsenigen Säure um, sodaß in das Dreikugelrohr und dann in die Apparatur 1 wieder bromfreie Luft eintrat. Der Unterdruck im Apparat 2 wurde durch ein zwischen beide Apparate geschaltetes Manometer gemessen.

Bei dieser Art der Versuchsausführung mußte allerdings beim Auffangen des Wassers darauf geachtet werden, daß in dem zur Waschflaschenapparatur gehörenden Erlenmeyer die erste Gasblase eher aufstieg als in dem Erlenmeyer, der zum Apparat 2 gehörte. — Es mußte erst der Widerstand der einzelnen Wassersäulen in den Waschflaschen überwunden werden. — Dieser Unterschied in der Menge des ausgeflossenen Wassers wurde entsprechend berücksichtigt.

Mit diesen Apparaten wurden nun n/10 Bromlösungen mit verschiedenem Elektrolytgehalt untersucht.

IV. Auswertung der Versuche.

1. Berechnung der Versuchsergebnisse.

Aus der verbrauchten arsenigen Säure konnte man nach folgenden Formeln — unter der Voraussetzung der Gültigkeit der Gasgesetze — berechnen, wieviel Kubikzentimeter Bromdampf in 1000 ccm Gasgemisch (Stickstoff, Bromdampf) waren.

Die abgeflossenen Kubikzentimeter Wasser entsprachen der durchgesaugten Menge Luft (= v ccm), die, auf Normalbedingungen reduziert, den Wert v_{red} ergaben.

$$\text{I. } v_{red} = \frac{v\,(B - (M + f))}{T} \cdot \frac{273}{760}$$

B = Barometerstand
M = Unterdruck in der Apparatur
f = Tension des Wassers bei T^0
T = die vom absoluten Nullpunkt gezählte Temperatur.

1 ccm der n/20-arsenigen Säurelösung entsprach 0,003996 g Brom. Das Volumen des Broms ergab sich aus der folgenden Proportion, in der 22 400 das Mol-Volumen ist.

$$\text{II.}\quad \frac{159{,}84}{22400} = \frac{0{,}003996 \;.\; \text{verbr. ccm arsenige Säurelösung}}{{}^{v}Br_2}$$

$${}^{v}Br_2 = \frac{22400 \;.\; 0{,}003996 \;.\; \text{verbr. ccm ars. Säurelösung}}{159{,}84}$$

$${}^{v}Br_2 = 0{,}56 \;.\; \text{verbrauchte ccm arsenige Säurelösung.}$$

Man konnte nun leicht aus den Formeln I und II die Anzahl Kubikzentimeter Bromdampf in 1000 ccm Gasgemisch (Stickstoff und Bromdampf) nach folgendem Ansatz berechnen.

$$\text{III.}\quad \frac{{}^{v}red + {}^{v}Br_2}{{}^{v}Br_2} = \frac{1000}{x}$$

$$x = 1000 \;.\; \frac{{}^{v}Br_2}{{}^{v}red + {}^{v}Br_2}$$

Aus diesem Werte x konnte nun die Bromtension y bestimmt werden, da das Gasgemisch ja auf einen Druck von 760 mm Quecksilbersäule gebracht war und die Druckanteile der Komponenten sich wie ihre Konzentrationen verhalten.

$$\text{IV.}\quad 1000 : x = 760 : y$$

$$y = 0{,}76 \;.\; x$$

Der Wert y folgt natürlich auch direkt aus der Formel

$$\frac{({}^{v}red + {}^{v}Br_2)}{{}^{v}Br_2} = \frac{760}{y}$$

2. Berücksichtigung der Fehlerquellen.

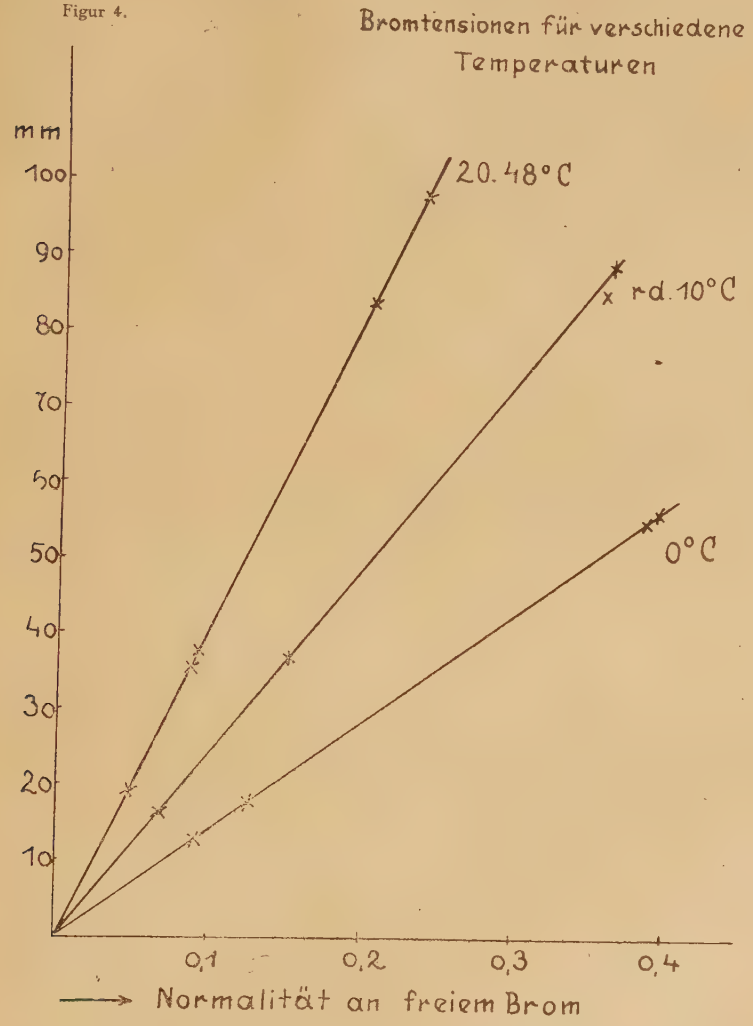
a. Einfluß der Luft.

Da nach den Versuchen von F. Rheinthaler (3) arsenige Säure in der Wärme durch Luft oxydiert wird, wurde der Einfluß des Luftsauerstoffs beim Durchleiten durch die arsenige Säurelösung (bei 15° C) bei der Waschflaschenapparatur festgestellt. Es wurde als Mittel von 6 Versuchen gefunden, daß 0,3 ccm n/20-arsenige Säurelösung beim Durchleiten von 500 ccm Luft oxydiert wurden. Um diesen Fehler zu vermeiden, wurde nicht Luft, sondern Stickstoff aus einem Gasometer durchgesaugt. Der Druck der Gasometer-Wassersäule wurde durch eine geeignete waschflaschenartige Quecksilbervorlage kompensiert.

b. Einfluß der Temperatur.

Die so errechneten Drucke waren aber nicht miteinander vergleichbar, da die Versuche in zwei (temperaturkonstanten) Räumen vorgenommen werden mußten. Während jedes Versuches blieb natürlich die Temperatur (streng) konstant. Um nun aber trotzdem vergleichbare Werte zu erhalten, wurden aus der Arbeit

Figur 4.

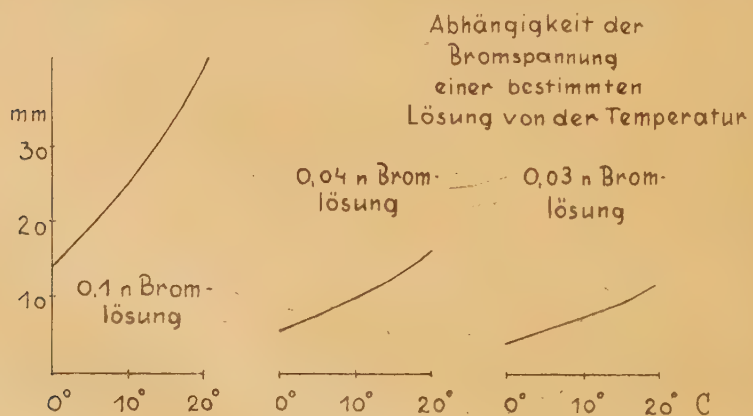


von L. W. Winkler (4) für das Druck-Konzentrations-Diagramm von wässerigen Bromlösungen die Temperaturkurven für $0{,}0^0$, 10^0 und 20^0 C berechnet und gezeichnet (s. Fig. 4). Die benutzten Werte von Winkler und die errechneten Normalitäten der wässerigen Bromlösung wurden in die nachfolgende Uebersicht (Tabelle 2) eingetragen.

Tabelle 2.

Temperatur ° Celsius	x ccm Wasser lösten y ccm Bromdampf		Normalität an Brom (berechnet)	Tension in mm
	x	y		
0,00	36,71	160,79	0,391	55,69
0,00	36,61	158,81	0,388	55,53
0,00	37,27	52,24	0,125	17,31
0,00	36,71	37,27	0,0907	12,57
9,94	36,32	148,65	0,366	89,07
10,14	35,71	143,46	0,359	85,27
9,74	36,62	61,96	0,151	36,62
9,74	36,73	27,77	0,0676	16,40
20,48	41,78	112,53	0,241	98,01
20,48	41,07	93,68	0,204	84,50
20,48	40,87	41,55	0,0909	37,46
20,48	40,92	40,50	0,0885	35,74
20,48	41,30	22,04	0,0477	19,67
20,48	40,70	22,15	0,0486	19,65
20,38	41,40	10,67	0,0230	9,34
20,38	41,35	10,35	0,0224	8,88

Aus den Temperaturkurven der Fig. 4 konnte nun für jede beliebige Konzentration an freiem Brom die Temperaturabhängigkeit der Tension graphisch aufgetragen werden, wie dies an drei Beispielen die Fig. 5 zeigt. Als Vergleichstemperatur wurde 10° C



Figur 5.

gewählt; die Reduktion der gefundenen Tensionswerte auf 10° C geschah nun folgendermaßen: es wurde aus den gezeichneten Tensionskurven der Fig. 5 diejenige ausgesucht, welche für die betreffende Versuchstemperatur (z. B. 15° C) einen Wert lieferte, der möglichst nahe an dem gefundenen Werte lag. Aus der Proportion

$a_{15} : a_{10} = J_{15} : J_{10}$, in der a_{15} und a_{10} die aus der Kurve abgelesenen Werte für 15^0 und 10^0 C und J_{15} der bei 15^0 gefundene Wert waren, ergab sich der für 10^0 C gültige Tensionswert J_{10}. Innerhalb dieses kurzen Intervalls konnte man die Kurven als geradlinig annehmen.

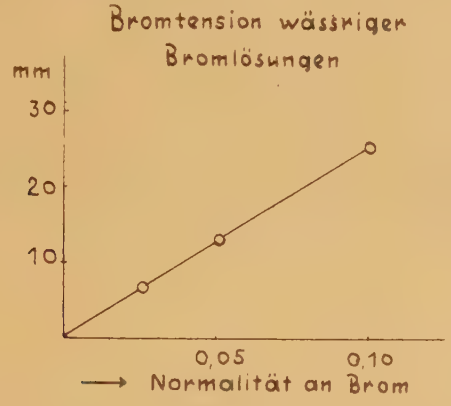
3. Berechnung der Brom-, Bromionen- und Tribromionenkonzentrationen.

Die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten k der Gleichung

$$[Br_2] \cdot [Br'] = k \cdot [Br_3']$$

bedingt die Kenntnis der einzelnen Konzentrationen. Diese wiederum können aus den experimentell ermittelten Tensionswerten in der folgenden Weise berechnet werden.

Beim Auflösen von Brom in einer wässerigen Halogenidlösung wird ein Teil des Broms gebunden zu Komplexen wie Br_3, $ClBr_2$ usw., der übrigbleibende Teil muß als für die Tension maßgebend angesehen, also in Parallele zu einer geringer als 0,1 n rein wässerigen Bromlösung gesetzt werden.



Figur 6.

Bei 10^0 C beträgt die Tension einer 0,1 n bezw. 0,05 molaren wässerigen Bromlösung 25,1 mm (s. die weiter unten folgende Tabelle 3). Da nun die Tension einer wässerigen Bromlösung sich linear (in dem untersuchten Gebiet) mit dem Bromgehalt ändert (s. Fig. 6), ist also die Bromkonzentration durch die folgende Proportion gegeben:

$$0{,}05 : 25{,}1 = [Br_2] : mm,$$

aus der für die Bromkonzentration der Wert

$$[Br_2] = \frac{mm \cdot 0{,}05}{25{,}1}$$

folgt (mm = gefundene Tension).

Die Tribromionenkonzentration entspricht der Menge des gebundenen Broms, ist also gleich der Differenz

$$[Br_3'] = 0{,}05 - [Br_2].$$

Bei meinen Versuchen wurden die Lösungen immer 0,05 molar an Brom hergestellt bezw. auf diesen Gehalt an Brom umgerechnet (s. weiter unten).

Die Tribromionenkonzentration gibt nun gleichzeitig die Menge der Brom- bezw. Chlorionen an, die mit dem Brom das Ion Br_3' oder Br_2Cl' usw. gebildet haben; es ist also dann die Bromionen- bezw. Chlorionenkonzentration gleich dem Ueberschuß des dissoziierten Anteils vom gelösten Salze über die Tribromionenkonzentration.

$[Br']$ = dissoziierter Anteil des gelösten Salzes — $[Br'_3]$

Der Dissoziationsgrad wurde durchweg nach der klassischen Theorie von Arrhenius aus $\Lambda / \Lambda_\infty = \alpha$ berechnet (s. Tabelle 4). Für die Λ- und Λ_∞-Werte wurden die bei 18° C gültigen genommen; es wurde dann weiterhin angenommen, daß der Dissoziationsgrad sich von 10° bis 18° wenig bezw. garnicht ändert.

4. Untersuchte Lösungen.

Es wurden die folgenden Lösungen untersucht:

1. n/40-, n/20- und n/10-wässerige Bromlösung,
2. Lösungen verschiedener Konzentrationen der folgenden Salze und Säuren, die alle in Bezug auf Brom 0,1 n waren.
   a. NaBr, KBr, $MgBr_2$, $BaBr_2$, $CaBr_2$, HBr,
   b. LiCl, NaCl, KCl, $MgCl_2$, $BaCl_2$, $CaCl_2$ $CdCl_2$, $AlCl_3$, HCl,
   c. K_2SO_4, $MgSO_4$, H_2SO_4,
3. zwei Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen von Bromkalium, die aber neben 0,1 n Brom noch 0,555 normale Salzsäure enthielten.

5. Tabellarische Uebersichten und Folgerungen.

Die Resultate der Versuche wurden in die folgenden Tabellen eingetragen. Die Unterschiede der einzelnen Werte betragen durchschnittlich 10%.

Die Tabelle 3 zeigt die für wässerige Bromlösungen gefundenen Werte. In ihr sind alle für die Berechnung in Frage kommenden Größen aufgeführt (s. Erläuterungen zu Tabelle 3).

Die graphische Darstellung der gefundenen Tensionswerte (Fig. 6) ergibt eine lineare Aenderung der Bromtension mit der Konzentration in dem untersuchten Gebiete, also bei Konzentrationen bis 0,1 n. Dasselbe Resultat geht aus den Untersuchungen von Winkler (s. Figur 4) hervor.

In der Tabelle 4, Spalte 11, sind die Tensionswerte, die für 0,1 n wässerige Bromlösungen mit verschiedenem Elektrolytgehalt erhalten wurden, zu finden.

Da es zu umständlich war, genau 0,1 n Bromlösungen herzustellen, wurden die Lösungen nur angenähert 0,1 n an Brom gemacht und dann die Werte auf 0,1 n umgerechnet, indem angenommen wurde, daß für geringe Steigerung des Bromgehalts bei konstant gehaltenem Elektrolytgehalt sich die Tension angenähert linear ändert.

Die Tabelle 4 enthält der Uebersichtlichkeit wegen nur die Endwerte.

Tabelle 3. Bromtensionen von wässerigen Bromlösungen.

Versuchsnummer	Normalität an Brom, auf die die Werte der Spalten 11—14 bezogen sind.	B	M	f	v	t	verbrauchte ccm arsenige Säure (n 20)	gefundene Normalität an Brom.	φ	ccm Bromdampf in 1000 ccm Gasgemisch bei t° C.	Bromtension bei t° C in mm.	Bromtension bei 10° C in mm.	Bromtension bei 10° C (Mittelwert) in mm
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	0.025 n	760	22	8	2045	8.0	14.48	0.01358	4.23	7.79	5.92	6.52	
2	„ „	761	22	7.8	2000	7.5	13.37	0.01288	3.98	7.74	5.88	6.80	6.62
3	„ „	754	22	7.4	2005	6.8	11.70	0.01200	3.50	7.29	5.53	6.53	
4	0.050 n	737	25	8	1000	8.0	18.47	0.0347	11.36	16.38	12.45	14.0	
5	„ „	749	26	8	1000	8.0	16.26	0.0293	9.86	16.84	12.80	14.2	
6	„ „	750	26	8	999	8.0	15.28	0.0281	9.26	16.48	12.53	14.0	
7	„ „	762	22.5	8.1	1000	8.1	14.81	0.0280	8.77	15.71	11.93	13.0	
8	„ „	761	23	8	997	8.0	22.50	0.0391	13.36	17.09	12.99	14.5	13.6
9	„ „	761	23	8	999	8.0	20.74	0.0379	12.31	16.24	12.34	13.8	
10	„ „	760	27	10.3	1025	11.8	30.74	0.05005	18.20	18.08	13.74	12.5	
11	„ „	761.5	34	10.3	1032	11.8	31.82	0.0502	18.84	18.66	14.18	12.9	
12	„ „	761 5	36	10.3	1000	11.8	35.92	0.05557	21.29	19.63	14.92	13.3	
13	0.10 n	753	22	7.8	508	7.5	19 82	0.07535	23.10	30.65	23.29	26.19	
14	„ „	771.5	21	7.4	552	6.9	16.88	0.06595	17.64	26.75	20.33	24.33	
15	„ „	770.5	21	7.4	505	6.9	17.23	0.07225	19.67	27.22	20.69	24.7	
16	„ „	764	20	7.5	510	7.0	18.92	0.0735	21.51	29.27	22.24	25.74	
17	„ „	762.5	20	7.5	560	7.0	18.62	0.0706	19.37	27.43	20.85	24.5	
18	„ „	762.5	20	7.5	480	7.0	16.87	0.0708	19.98	28.88	21.95	25.5	
19	„ „	758	19	7.4	530	6.9	29.37	0.1138	32.06	29.05	22.08	25.6	
20	„ „	758	19	7.4	481	6.9	27.22	0.1181	32.66	27.65	21.02	24.6	25.1
21	„ „	764.5	26	11.5	599	13.4	38.96	0.09696	38.41	39.62	30.11	25.6	
22	„ „	752	38	11.1	755	12.9	51.24	0.1051	41.50	39.26	29.83	25.23	
23	„ „	746	25	11.8	240	13.9	15.49	0.09875	39.11	39.61	30.10	24.4	
24	„ „	748	41	12.3	500	14.5	34.53	0.1000	42.65	42.65	32.42	26.1	
25	„ „	767	33	9.9	370	11.1	19.92	0.0927	31.88	34.39	26.13	24.6	
26	„ „	746	38	11.1	525	12.9	33.25	0.10565	38.69	36.62	27.83	24.1	
27	„ „	749	22	7.4	985	6.9	49.20	0.0995	29.41	29.56	22.46	26.0	

Erläuterungen zu Tabelle 3: In Spalte 3 ist der Barometerstand, in Spalte 4 der Unterdruck in der Apparatur, in Spalte 5 die Dampfspannung des Wassers bei der in Spalte 7 vermerkten Temperatur, in Spalte 6 die ausgeflossene Menge Wasser eingetragen. Die Spalte 9 zeigt die Konzentration der verwendeten Lösung an Brom, Spalte 10 die für **diese** Konzentration sich ergebende Anzahl Kubikzentimeter Bromdampf in 1000 ccm Gasgemisch. Diese wurde dann auf die in Spalte 2 angegebene Konzentration umgerechnet (Spalte 11).

Tabelle 4. **Bromtenſionen von wäſſerigen elektrolythaltigen Bromlöſungen.**

Jede Löſung iſt in Bezug auf Brom 0.1 normal.

Verſuchsnummer	Konzentration des Elektrolyten	Λ	Λ_∞	$100\,\alpha$	Diſſoziierter Anteil des Elektrolyten	Temperatur °C	ccm Bromdampf in 1000 ccm Gasgemiſch	Bromtenſion bei t °C in mm	Bromtenſion bei 10° C in mm	Bromtenſion bei 10° C in mm (Mittelwert)	$[Br_2]$	$[Br']$	$[Br_3']$	$\lg [Br_2] + 4$	$\lg \frac{[Br_3']}{[Br']} + 2$	k
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
28	0.1 n K Br	112.8[1])	131.8[11])	85.58	0.08558	6.9	13.09	9.95	11.9	11.62	0.02315	0.05873	0.02685	2.36	1.66	0.050
29	„					6.9	12.65	9.62	11.4							
30	„					6.9	12.85	9.77	11.55							
31	0.5 n K Br	104.5[1])	„	79.29	0.39645	7.8	3.67	2.79	3.3	3.33	0.006635	0.3531	0.04337	1.82	1.09	0.054
32	„					7.8	3.76	2.86	3.4							
33	„					7.5	3.50	2.66	3.3							
34	1.0 n K Br	100.6[1])	„	76.33	0.7633	7.0	1.80	1.37	1.6	1.57	0.003128	0.7164	0.04687	1.50	0.82	0.048
35	„					7.0	1.73	1.31	1.6							
36	„					7.0	1.48	1.13	1.5							
37	2.0 n K Br	95.5[1])	„	72.46	1.4492	7.0	0.82	0.62	0.84	0.84	0.001674	1.4009	0.04833	1.22	0.54	0.048
38	„					7.0	0.89	0.68	0.85							
39	„					7.0	0.95	0.72	0.85							
40	„					22.5	2.24	1.70	0.85							
41	„					0.2	0.26	0.20	0.75							
42	„					0.2	0.48	0.37	0.92							
43	4.0 n K Br	85.1[1])	„	64.57	2.5828	15.4	0.78	0.59	0.38	0.38	0.000757	2.5336	0.04924	0.88	0.29	0.039
44	„					15.4	0.72	0.55								
45	0.1 n Na Br	96.0[1])	110.8[11])	86.64	0.08664	6.5	14.40	10.95	13.40	13.5	0.02690	0.0635	0.0231	2.43	1.56	0.074
46	„					6.5	15.07	11.45	14.0							
47	„					6.5	14.31	10.88	13.2							
48	0.5 n Na Br	84.6[1])	„	76.35	0.38175	6.8	4.53	3.47	4.1	4.0	0.00797	0.3397	0.04203	1.90	1.09	0.065
49	„					6.8	4.25	3.23	4.0							
50	„					6.8	3.99	3.03	3.8							

Tabelle 4. Fortsetzung 1.

Versuchsnummer	Konzentration des Elektrolyten	Λ	Λ_∞	$100\,\alpha$	Diffozierter Anteil des Elektrolyten	Temperatur °C	ccm Brom dampf in 1000 ccm Gasgemisch	Bromtenfion bei t° C in mm	Bromtenfion bei 10° C in mm	Bromtenfion bei 10° C in mm (Mittelwert)	$[Br_2]$	$[Br']$	$[Br_3']$	$\lg [Br_2]+4$	$\lg \frac{[Br_3']}{[Br']}+2$	k
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
51	2.0 n Na Br	69.1[1])	110.8[11])	62.36	1.2472	7.0	1.35	1.03	1.4	1.5	0.00299	1.200	0.04701	1.48	0.59	0.078
52	„					7.0	1.45	1.11	1.5							
53	„					7.0	1.48	1.13	1.5							
54	„					7.0	1.36	1.03	1.4							
55	„					7.0	1.43	1.09	1.5							
56	„					7.0	1.43	1.09	1.5							
57	0.5 n Ba Br_2	80.5[1])	122.4[15])	65.77	0.32885	14.1	6.22	4.73	3.82	3.82	0.00761	0.28646	0.04239	1.88	1.17	0.051
58	„					14.1	5.78	4.39								
59	1.0 n Ba Br_2	73.9[1])	„	60.38	0.6038	17.8	3.26	2.48	1.43	1.43	0.00285	0.55665	0.04715	1.46	0.93	0.034
60	„					17.9	3.61	2.74								
61	2.0 n Ba Br_2	64.7[1])	„	52.86	1.0572	15.5	2.47	1.88	1.17	1.17	0.00233	1.0095	0.04767	1.37	0.68	0.049
62	„					15.5	2.42	1.84								
63	4.0 n Ba Br_2	48.3[1])	„	39.46	1.5784	15.3	1.87	1.42	0.83	0.83	0.00165	1.5301	0.01835	1.22	0.50	0.053
64	„					15.3	1.76	1.34								
65	0.1 n Ca Br_2	92.7[1])	118.8[15])	78.03	0.07803	11.1	15.81	12.02	11.1	11.65	0.02321	0.05124	0.02679	2.37	1.72	0.045
66	„					11.1	18.43	14.01	13.3							
67	„					11.1	15.78	12.00	11.1							
68	„					11.1	15.91	12.09	11.1							
69	1.0 n Ca Br_2	71.8[1])	„	60.44	0.6044	14.3	2.46	1.87	1.53	1.53	0.00305	0.55745	0.04695	1.5	0.9	0.040
70	„					14.2	2.76	2.10								
71	2.0 n Ca Br_2	62.0[1])	„	52.19	1.0438	16.1	2.03	1.56	1.16	1.16	0.00231	0.9961	0.04769	1.36	0.68	0.048
72	„					16.1	2.03	1.56								
73	4.0 n Ca Br_2	45.7[1])	„	38.47	1.5388	16.2	1.38	1.05	0.83	0.83	0.00165	1.5301	0.01835	1.22	0.50	0.053
74	„					16.2	1.57	1.19								

Tabelle 4. Fortsetzung 2.

Versuchsnummer	Konzentration des Elektrolyten	Λ	Λ_∞	$100\,\alpha$	Diffozierter Anteil des Elektrolyten	Temperatur °C	ccm Brom-dampf in 1000 ccm Gasgemisch	Bromtension bei t° C in mm	Bromtension bei 10° C in mm	Bromtension bei 10° C in mm (Mittelwert)	$[Br_2]$	$[Br']$ bzw. von Nr. 89 an $[Cl']$	$[Br_3']$ bzw. von Nr. 89 an $[Br_2Cl']$	$\lg [Br_2] + 4$	$\frac{\lg [Br'][Br_3']}{[Br']+2 \text{ bzw. } \lg [Br_2Cl']}{[Cl'] + 2}$	k
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
75	0·3 n $MgBr_2$	79.9[2]	112.8[15]	70.83	0.21	16.2	8.10	6.2	4.6	4.95	0.00986	0.17235	0.04014	1.99	1.37	0.042
76	„					16.0	9.6	6.89	5.3							
77	1·0 n $MgBr_2$	65.2[2]	„	57.80	0.58	10.8	2.51	1.91	1.81	1.68	0.003347	0.53135	0.04665	1.53	0.94	0.039
78	„					12.3	2.43	1.85	1.55							
79	2·0 n $MgBr_2$	54.6[2]	„	48.40	0.97	11.3	2.24	1.70	1.5	1.45	0.002889	0.9209	0.04711	1.46	0.71	0.055
80	„					11.3	1.98	1.51	1.4							
81	3·315 n $MgBr_2$	43.0[2]	„	38.12	1.27	11.0	1.57	1.19	1.04	0.92	0.001833	1.217	0.04817	1.26	0.60	0.046
82	„					11.0	1.12	0.85	0.80							
83	0.42 n H Br	334 [3]	380.8[15]	87. 71	0.37	11.5	5.66	4.29	4.0	4.0	0.00797	0.32635	0.04203	1 90	1.11	0.062
84	„					11.5	5.33	4.05								
85	1.42 n H Br	282 [3]	„	74.05	1.05	10.8	1.81	1.37	1.1	1.05	0.002092	1.002	0 04791	1.32	0.68	0.044
86	„					10.9	1.65	1.26	1.0							
87	3.53 n H Br	192 [3]	„	50.42	1.78	10.5	0.48	0.37	0.36	0.36	0.0007155	1.7305	0.04928	0.86	0.45	0.025
88	„					10.9	0.53	0.40								
89	0.5 n K Cl	102.4[4]	129.8[12]	78.89	0.394	16.3	29.13	22.14	16.6	16.75	0.03337	0.37782	0 01663	2 52	0.64	0.76
90	„					16.7	31.21	23.72	16.9							
91	1.0 n K Cl	98.3[4]	„	75.73	0.76	18.9	20.70	15.73	10.6	11.15	0.02221	0.72951	0.02779	2.35	0.58	0.59
92	„					18.2	23.85	18.12	11.7							
93	2·0 n K Cl					5.9	10.04	7.63	9.2							
94	„					5.9	10.08	7.66	9.3							
95	„					5.9	10.12	7.69	9.3							
96	„	92.6[4]	„	71.34	1.43	0.0	6.70	5.09	9.9	9.11	0.01821	1.3950	0.03179	2.26	0.36	0.79
97	„					0.2	6.56	4.99	8.6							
98	„					21.0	21.08	16.02	9.1							
99	„					21.5	19.97	15.17	8.6							

Tabelle 4. Fortsetzung 3.

Versuchsnummer	Konzentration des Elektrolyten	Λ	Λ_∞	$100\,\alpha$	Diffozierter Anteil des Elektrolyten	Temperatur ^{0}C	ccm Bromdampf in 1000 ccm Gasgemisch	Bromtension bei t^0 C in mm	Bromtension bei 10° C in mm	Bromtension bei 10° C in mm (Mittelwert)	$[Br_2]$	$[Cl']$	$[Br_2\,Cl']$	$\lg [Br_2]+4$	$\lg \frac{[Br_2Cl']}{[Cl']+2}$	k
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
100	0.1 n Na Cl	92.0[4]	108.7[12]	84.64	0.08	10.0	28.76	21.86	21.86	22.99	0.0458	0.0758	0.0042	2.66	0.74	0.83
101	„					10.0	31.32	23.80	23.80							
102	„					10.2	32.67	24.83	24.50							
103	„					8.0	25.05	19.04	21.0							
104	„					8.0	28.43	21.61	23.8							
105	0.5 n Na Cl	80.9[4]	„	74.43	0.37	12.2	28.26	21.48	19.2	19.04	0.03793	0.35793	0.01207	2.58	0.53	1.12
106	„					12.4	27.10	20.59	18.4							
107	„					12.5	25.72	19.54	17.2							
108	„					8.7	24.07	18.30	19.9							
109	„					8.7	24.79	18.84	20.5							
110	2.0 n Na Cl	64.8[4]	„	59.61	1.19	5.2	13.66	10.38	13.4	13.37	0.02664	1.1666	0.02336	2.43	0.30	1.35
111	„					5.2	13.69	10.40	13.4							
112	„					5.2	13.31	10.12	13.3							
113	4.0 n Na Cl	49.2[4]	„	45.26	1.81	8.8	14.71	11.18	12.1	12.85	0.0256	1.7856	0.0244	2.41	0.14	1.86
114	„					8.8	17.09	13.00	13.6							
115	0.5 n Li Cl	70.7[4]	98.6[11]	71.7	0.3585	10.0	26.94	20.48	20.48	20.48	0.04080	0.3493	0.009205	2.61	0.42	1.55
116	1.0 n Li Cl	63.4[4]	„	64.3	0.643	10.0	21.58	16.40	16.40	16.40	0.03267	0.626	0.01735	2.51	0.44	1.18
117	2.0 n Li Cl	53.1[4]	„	53.85	1.077	10.0	20.38	15.49	13.9	13.9	0.02769	1.055	0.02231	2.44	0.33	1.29
118	„					10.0	18.63	14.16								
119	0.426 n $Ba\,Cl_2$	78.4[5]	120.3[11]	65.17	0.28	9.2	23.73	18.04	18.8	17.9	0.03566	0.2659	0.01434	2.55	0.73	0.66
120	„					9.2	21.23	16.13	17.0							
121	1.0 n $Ba\,Cl_2$	70.1[5]	„	58.27	0.58	19.3	26.54	20.17	12.5	13.0	0.025895	0.5586	0.02411	2.41	0.64	0.59
122	„					19.1	29.01	22.05	13.5							

Tabelle 4. Fortsetzung 4.

Versuchsnummer	Konzentration des Elektrolyten	Λ	Λ_∞	$100\,\alpha$	Diffozierter Anteil des Elektrolyten	Temperatur ^{0}C	ccm Bromdampf in 1000 ccm Gasgemisch	Bromtension bei t° C in mm	Bromtension bei 10° C in mm	Bromtension bei 10° C in mm (Mittelwert)	$[Br_2]$	$[Cl']$	$[Br_2\,Cl']$	lg $[Br_2]$ +4	lg $\frac{[Br_2Cl']}{[Cl']}$ + 2	k
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
123	2.0 n $BaCl_2$	60.3[3])	120.3[11])	50.12	1.00	12.8	18.88	14.35	11.77	11.77	0.02345	0.9785	0.02656	2.37	0.44	0.85
124	„					12.9	17.83	13.55								
125	3.45 n $BaCl_2$	49.5[5])	„	41.15	1.42	12.2	17.15	13.04	10.75	10.75	0.02142	1.3911	0.02859	2.33	0.31	1.05
126	„					12.3	16.24	12.35								
127	0.5 n $CaCl_2$	74.9[5])	116.7[11])	64.18	0.32	14.2	29.15	22.16	18.00	17.60	0.03506	0.3060	0.01494	2.54	0.69	0.71
128	„					14.2	27.88	21.19	17.20							
129	1.0 n $CaCl_2$	67.5[5])	„	57.84	0.58	14.0	21.14	16.07	13.34	13.34	0.02658	0.5550	0.02343	2.42	0.63	0.62
130	„					14.5	21.38	16.25								
131	2.0 n $CaCl_2$	58.1[6])	„	49.79	1.00	14.1	19.70	14.97	11.8	11.8	0.02351	0.9697	0.02650	2.37	0.44	0.85
132	„					14.1	18.55	14.10								
133	4.0 n $CaCl_2$	42.1[6])	„	36.08	1.44	14.2	17.96	13.65	10.81	10.81	0.02154	1.4147	0.02847	2.33	0.30	1.07
134	„					14.2	16.18	12.29								
135	0.1 n $MgCl_2$	83.4[5])	110.74[11])	77.07	0.08	12.5	35.89	27.28	23.8	23.45	0.04672	0.07379	0.003285	2.67	0.65	1.05
136	„					12.5	34.64	26.32	23.1							
137	0.5 n $MgCl_2$	69.6[5])	„	62.85	0.31	12.5	27.69	23.15	20.5	19.75	0.03935	0.3036	0.00066	2.60	0.55	1.12
138	„					12.5	30.46	21.05	19.0							
139	1.0 n $MgCl_2$	61.5[5])	„	55.54	0.56	12.2	21.25	16.15	15.09	15.09	0.03006	0.5355	0.01994	2.48	0.57	0.81
140	„					12.0	22.61	17.18								
141	4.0 n $MgCl_2$	35.2[7])	„	47.05	1.27	11.6	17.47	13.27	12.2	12.45	0.0248	1.246	0.0252	2.39	0.30	1.23
142	„					11.6	18.47	14.04	12.7							
143	0.5 n $AlCl_3.6H_2O$					15.3	36.88	28.03	21.7							
144	„					15.3	33.45	25.42	19.6							
145	„	65 [8])	105.1[11])	61.85	0.31	11.5	27.99	21.27	19.9	20.36	0.04056	0.2998	0.00944	2.61	0.50	1.29
146	„					10.8	27.97	21.25	20.7							
147	„					10.8	26.93	20.47	19.9							

Tabelle 4. Fortsetzung 5.

Versuchsnummer	Konzentration des Elektrolyten	Λ	Λ_∞	$100\,\alpha$	Diffozierter Anteil des Elektrolyten	Temperatur °C	ccm Bromdampf in 1000 ccm Gasgemisch	Bromtension bei t° C in mm	Bromtension bei 10° C in mm	Bromtension bei 10° C in mm (Mittelwert)	$[Br_2]$	$[Cl']$	$[Br_2Cl']$	$\lg [Br_2]+4$	$\lg \frac{[Br_2Cl']}{[Cl']}+2$	k
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
148	2.0 n $AlCl_3.6H_2O$	44.18[8])	105.1[11])	42.04	0.84	15.3	22.65	21.97	16.7	14.8	0.02948	0.8203	0.02052	2.47	0.40	1.18
149	„					15.3	17.21	16.69	12.9							
150	1.0 n $AlCl_3.6H_4O$	27.16[8])	„	25.84	1.03	15.3	17.76	13.49	10.4	10.15	0.02022	1.004	0.02978	2.31	0.48	0.68
151	„					15.3	17.14	13.03	9.9							
152	0.5 n $CdCl_2$	28.18[10])	111.1[15])	25.36	0.13	13.4	33.49	25.45	21.20	21.20	0.04223	0.1190	0.0777	2.63	0.82	0.65
153	„					13.3	33.10	25.15								
154	2.0 n $CdCl_2$	12.24[16])	„	11.2	0.22	12.1	25.49	19.37	17.4	17.19	0.03417	0.2046	0.01584	2.55	0.89	0.44
155	„					14.2	27.46	20.87	16.9							
156	0.5 n HCl	327[9])	379[13])	86.28	0.43	16.0	27.77	21.11	16.0	14.7	0.02929	0.4093	0.02072	2.47	0.70	0.59
157	„					16.0	24.31	18.05	13.4							
158	0.616 n HCl	319.4[9])	„	84.27	0.52	11.2	19.97	15.18	14.2	14.45	0.02879	0.4988	0.02122	2.46	0.63	0.68
159	„					11.2	20.70	15.73	14.7							
160	2.46 n HCl	229.5[9])	„	60.55	1.49	11.2	9.83	7.45	6.7	6.15	0.01225	1.452	0.03775	2.09	0.41	0.48
161	„					11.2	7.98	6.06	5.6							
162	4.03 n HCl	181.5[9])	„	47.89	1.93	15.8	6.07	4.61	3.4	3.35	0.006645	1.887	0.04335	1.82	0.36	0.29
163	„					15.8	5.95	4.52	3.3							

Tabelle 4. Fortsetzung 6.

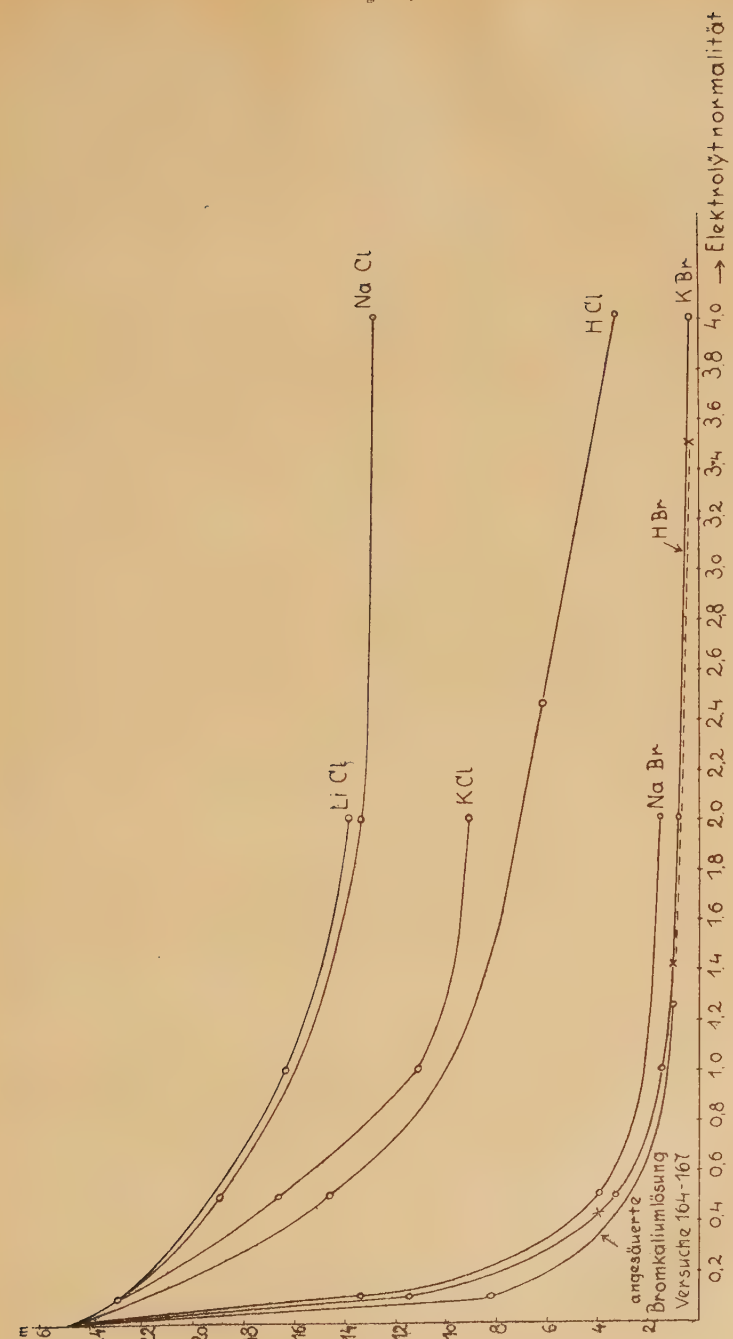
Versuchsnummer	Konzentration des Elektrolyten	Temperatur °C	ccm Bromdampf in 1000 ccm Gasgemisch	Bromtension bei t° C in mm	Bromtension bei 10° C in mm	Bromtension bei 10° C in mm (Mittelwert)
1	2	7	8	9	10	11
164	1.26 n KBr + 0.555 n HCl	10.8	1.44	1.095	1.03	1.03
165	„	10.8	1.46	1.107		
166	0.1 n KBr + 0.555 n HCl	11.0	11.38	8.649	8.29	8.29
167	„	11.0	11.45	8.699		
168	0.5 n $MgSO_4$	15.8	56.15	42.68	32.48	32.12
169	„	15.8	54.8	41.65	31.75	
170	2.0 n $MgSO_4$	16.1	90.6	68.86	50.0	48.5
171	„	12.0	67.83	51.55	46.0	
172	„	9.6	64.91	49.33	50.0	
173	„	11.0	68.15	51.80	49.0	
174	„	11.0	65.22	49.57	47.0	
175	4.0 n $MgSO_4$	16.4	149.4	113.55	82.0	82.0
176	„	16.4	150.6	113.7		
177	0.5 n K_2SO_4	11.7	43.75	33.25	30.55	30.18
178	„	11.7	42.43	32.24	29.8	
179	1.06 n K_2SO_4	12.3	57.53	43.73	39.0	36.25
180	„	12.5	50.04	38.03	33.5	
181	0.72 n H_2SO_4	11.75	45.42	34.52	31.9	33.55
182	„	11.75	50.32	38.24	35.2	
183	1.79 n H_2SO_4	10.9	51.32	39.00	37.3	36.55
184	„	10.7	49.11	37.32	35.8	
185	3.56 n H_2SO_4	11.2	49.82	37.87	35.6	35.6
186	„	11.3	49.97	37.98	35.6	

Erläuterungen zu Tabelle 4:

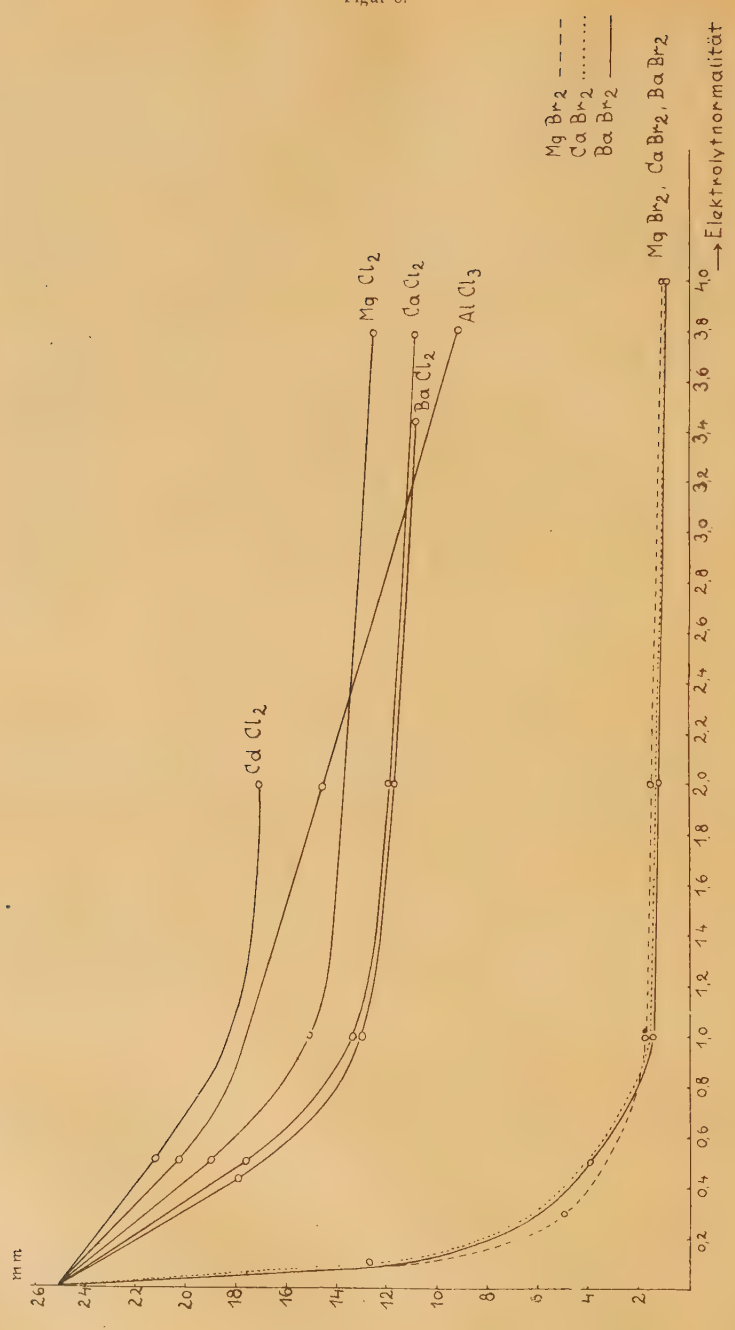
Für die in Spalte 3 und 4 verzeichneten Λ und Λ_∞ sind in der folgenden Aufstellung die Literaturquellen angegeben (siehe die hochgestellten kleinen Zahlen bei den einzelnen Werten):

1) Walden, Leitvermögen, Band II, S. 17
2) „ „ „ II, „ 18
3) „ „ „ II, „ 19
4) „ „ „ II, „ 23
5) „ „ „ II, „ 24
6) „ „ „ II, „ 2
7) „ „ „ II, „ 3
8) „ „ „ II, „ 22
9) „ „ „ II, „ 25
10) „ „ „ II, „ 7
11) „ „ „ III, „ 20
12) „ „ „ III, „ 19
13) „ „ „ III, „ 49
14) „ „ „ II, „ 78
16) „ „ „ II, „ 21
15) „ „ „ I, „ 329 ff. für Λ_∞

Figur 7.


mm
26
24
22
20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
Na Cl
Li Cl
K Cl
H Cl
K Br
H Br
Na Br
angesäuerte
Bromkaliumlösung
Versuche 164-167
0,2 0,4 0,6 0,8 1,0 1,2 1,4 1,6 1,8 2,0 2,2 2,4 2,6 2,8 3,0 3,2 3,4 3,6 3,8 4,0
→ Elektrolytnormalität

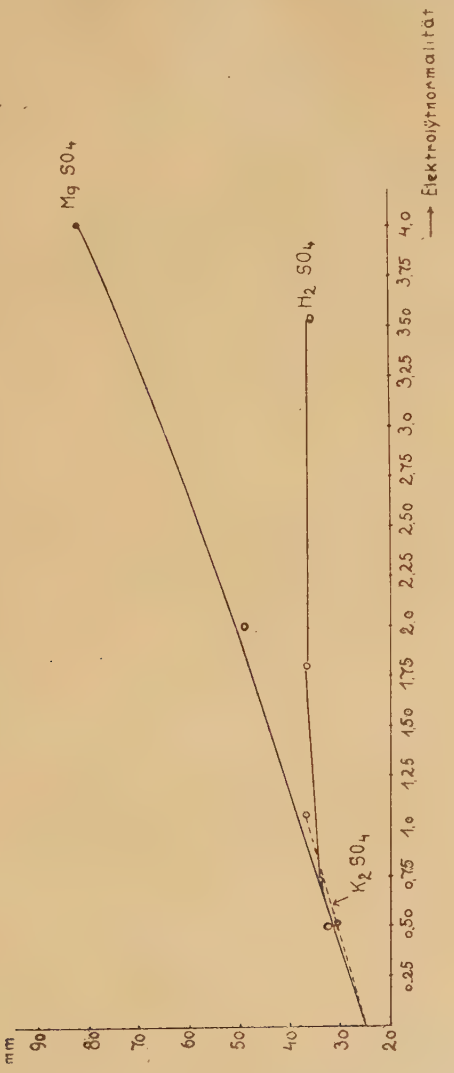
Figur 8.


mm
26
24
22
20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
Cd Cl2
Mg Cl2
Ca Cl2
Ba Cl2
Al Cl3
Mg Br2, Ca Br2, Ba Br2
0,2 0,4 0,6 0,8 1,0 1,2 1,4 1,6 1,8 2,0 2,2 2,4 2,6 2,8 3,0 3,2 3,4 3,6 3,8 4,0
→ Elektrolytnormalität
Mg Br2 - - - -
Ca Br2 .....
Ba Br2 ———

Die Abbildungen 7, 8 und 9 zeigen die graphische Darstellung der Tensionswerte in Abhängigkeit vom Elektrolytgehalt.

Man erkennt aus Fig. 7 und 8, daß ein geringer Elektrolytgehalt die Tension schon stark herabsetzt, und zwar wirken Bromide stärker als Chloride. Etwa von der Normalität 1 ab hat ein

Figur 9.



weiterer Salzzusatz nur eine verhältnismäßig geringe Tensionsverminderung zur Folge.

Die zugehörigen Säuren, Bromwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure, setzen die Tension am stärksten herab.

Die Reihenfolge der Elektrolyte, die Tensionsverminderung hervorrufen, ist z. B. in 1 n Lösung LiCl, NaCl, $MgCl_2$ $CaCl_2$,

$BaCl_2$, KCl, HCl. Bei den Bromiden ergibt sich die gleiche Reihenfolge; nur das Kaliumbromid fällt etwas heraus, die Abweichung ist aber gering und liegt innerhalb der Fehlergrenze.

Die Kurve der angesäuerten Kaliumbromidlösungen, die aus analytischem Interesse untersucht wurden, liegt unterhalb der Bromwasserstoffsäure-Kurve.

Eine angesäuerte wässerige Bromlösung, deren Konzentration an Kaliumbromid höher als 1 normal ist, ist also zum Titrieren gut geeignet.

Die von Manchot und Wettstein (1 h) bis jetzt veröffentlichten Zahlen sind die folgenden.

Bromspannungen von Bromlösungen bei 12° C

0,1	n	Br in	1/10	n	HCl	(0,36 %)	16,4 mm
„	„	„	1/4	„	„	(0,91 %)	15,8 „
„	„	„	1/2	„	„	(1,8 %)	11,4 „
„	„	„	1,0	„	„	(3,65 %)	9,2 „
„	„	„	2,0	„	„	(7,3 %)	6,3 „
„	„	„	4,0	„	„	(14,6 %)	4,2 „
„	„	„	6,0	„	„	(21,9 %)	3,0 „
„	„	„	8,7	„	„	(31,75 %)	2,5 „
„	„	„	11,5	„	„	(41,9 %)	2,0 „
„	„	„	0,1	n	KBr		13,6 „
„	„	„	0,5	„	„		2,5 „
„	„	„	1,0	„	„		1,7 „
„	„	„	2,0	„	„		1,3 „
„	„	„	4,0	„	„		1,2 „
„	„	„	5,13	„	„		1,2 „
„	„	„	Wasser				18,8 „

Beim Vergleich dieser Werte mit den in der vorliegenden Untersuchung gefundenen Tensionswerten für Salzsäure und Kaliumbromid stellt man fest (s. Fig. 7), daß die von Manchot angegebenen Werte für den Einfluß der Salzsäure bis etwa 2,5 n kleiner und von da ab größer sind als die in Tabelle 4 angegebenen Tensionen.

Die Werte für Kaliumbromid stimmen bis ungefähr 1,0 n mit den Werten der Tabelle 4 überein; von 1,0 n ab sind jedoch die der Tabelle 4 kleiner.

Besonders der Wert für die 0,1 n wässerige Bromlösung (18,8 mm) weicht von der hier gefundenen Tension von 25,1 mm sehr ab. Die umgerechneten Werte von Winkler (s. Fig. 4) ergeben für eine 0,1 n Bromlösung ebenfalls 25 mm für 10° C.

Die Bromspannungen, die Manchot und Wettstein angeben, sind bei 12,0° C gemessen, bei 10° C würden sie also noch etwas niedriger liegen.

Die untersuchten Sulfate und Schwefelsäure erniedrigen die Löslichkeit des Broms in Wasser und erhöhen daher die Bromtension (s. Fig. 9).

6. Berechnung der Gleichgewichtskonstanten.

In der Tabelle 4 sind dann auch noch die Brom-, Bromionen- und Tribromionen-Konzentrationen nebst den daraus sich ergebenden Gleichgewichtskonstanten angeführt.

Als Mittel von 22 Werten – es wurde die Konstante für die 3,53-normale Bromwasserstoffsäure-Lösung als sicherlich unrichtig bei der Mittelbildung nicht berücksichtigt – ergibt sich die Konstante zu 0,05 bei 10° C.

Von anderen Autoren wurden für die Konstante folgende Werte angegeben.

1. 0,063 bei 25° C von Jakowkin (5)
2. 0,060 bei 15° C von Jones (6)
3. 0,0505 bei 32,6° C von Roloff (7)
4. 0,05 (bei 25° C?) von Joseph und Jinendrasa (8).

Die von letzteren gefundenen Einzelwerte sind die folgenden:

in 0.1- und 0.4 n Kaliumbromid-Lösung	in 0.1- und 0.4 n Natriumbromid-Lösung	in 0.1- und 0.4 n Bromwasserstoffsäure-Lösung
0,058	0,074	0,062
0,055	0,065	0,064
0,059	0,060	0,061
0,076 (? von J. und J.)	0,052	0,046
0,060	0,038	
0,050	0,030	
0,057	0,034	
0,041	0,045	
0,041	0,045	
0,040		
0,036		

Bemerkenswert ist, daß auch hiernach, wenigstens in einigen Fällen, die Konstanten in Natriumbromid enthaltenden Bromlösungen größer sind.

Man kann nun die Gleichgewichtskonstante auch graphisch ermitteln, wenn man nach den Gleichungen

$$[Br_2] \cdot [Br'] = k\,[Br_3']$$

bezw.

$$\lg [Br_2] = \lg k + \lg ([Br_3']/[Br'])$$

den Logarithmus der Bromkonzentration in Abhängigkeit von dem Logarithmus des Verhältnisses Tribromionenkonzentration zu Bromionenkonzentration in ein Koordinatensystem einträgt. Man muß dann eine gerade Linie erhalten, deren Abschnitt auf der Ordinatenachse dem Logarithmus der Konstanten entspricht (s. Fig. 10). Man erhält auf diese Weise einen Mittelwert für die Konstante, der von fehlerhaften Bestimmungen weiter als durch Mittelbildung befreit ist, und zwar ergibt sich die Konstante ebenfalls zu 0,05.

Für die Gleichgewichtskonstante der Gleichung

$$Br_2 + Cl' = Br_2Cl'$$

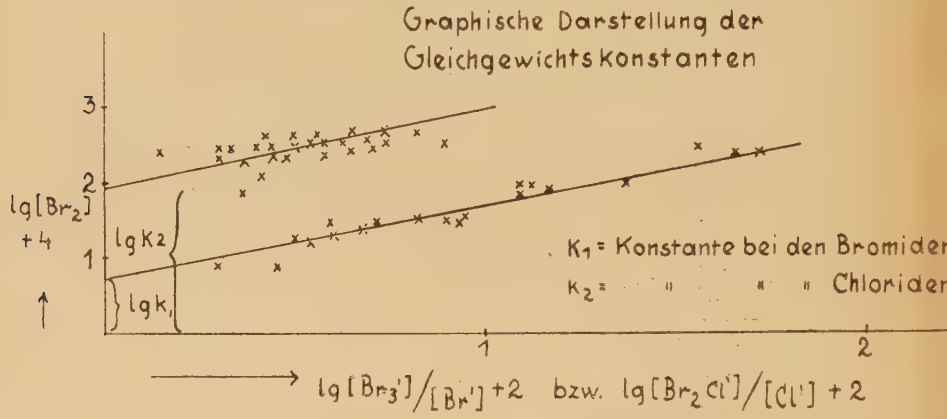
bezw.

$$[Br_2] \cdot [Cl'] = k \cdot [Br_2Cl']$$

erhält man als Mittelwert von 29 Werten, die allerdings stärker schwanken, den Wert 0,90 bei 10° C. Es sind hierbei die Werte für die 4 n Natriumchlorid- und die 4,03 n Salzsäure-Lösung nicht mit berücksichtigt worden.

Die graphische Darstellung (s. Fig. 10) ergibt den Wert 0,80.

Jakowkin (5) hat aus Verteilungsversuchen die Konstante zu 0,74 bei 25° C erhalten.



Figur 10.

V. Versuch, die sogenannten Hydratzahlen aus den gewonnenen Tensionswerten zu errechnen.

Wenn man in einer 1,0 n Lösung von Bromkalium das Kaliumion durch das Natriumion ersetzt — es wird gleiche Dissoziation von Kaliumbromid und Natriumbromid vorausgesetzt —, so sollte dadurch die Tension der bromhaltigen Lösung nicht verändert werden, da nach wie vor die gleiche Anzahl von Bromionen in der Lösung ist. In Wirklichkeit wird aber die Tension erhöht. Man könnte dies nun vielleicht dadurch erklären, daß das Natriumion, wie auch weitgehend in der Literatur zu finden ist (9), stärker hydratisiert ist als das Kaliumion. Das freie Brom ist nun scheinbar in weniger Wasser gelöst als vorher, und dadurch erscheint die Lösung konzentrierter an Brom. Dies hat nun wiederum ein Steigen der Tension zur Folge.

Man kann nun versuchen, aus den Bromtensionen die Hydratzahlen zu berechnen. Allerdings muß man, um die Rechnung durchführen zu können, von je zwei Ionen die Wasserhüllen kennen.

Diese Wasserhüllen wurden neu berechnet unter der Annahme, daß sich die Quadratwurzeln aus den Gewichten der Ionen mit der Wasserhüllen umgekehrt wie die Diffusionsgeschwindig-

keiten verhalten, da nach der Theorie von Riecke [10] das Produkt aus dem Diffusionskoeffizienten und der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht angenähert gleich einer Konstanten ist

$$D_1 : D_2 = \sqrt{M_2} : \sqrt{M_1} = l_1 : l_2$$

Das Verhältnis der Diffusionsgeschwindigkeiten wurde nun dem Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen in unendlicher Verdünnung gleichgesetzt.

Man erhält also aus den Formeln

$$\sqrt{M_2} = l_1 \cdot \sqrt{M_1} / l_2$$
$$\text{bezw.} \quad M_2 = (l_1 / l_2)^2 \cdot M_1$$

das Gewicht eines jeden anderen Ions mitsamt der von ihm mitgeführten Menge Wasser und damit die scheinbare Wasserhülle selbst.

Da nun das Thalloion die verhältnismäßig sehr hohe Wanderungsgeschwindigkeit 66 trotz seines großen Ionengewichts hat, wurde angenommen, daß das Thalloion nicht hydratisiert ist.

Aus der obigen Formel kann man daher durch Einsetzen der betreffenden Werte die scheinbaren Wasserhüllen für die anderen Ionen berechnen.

Man erhält folgende Werte (s. Fig. 11) für die nachstehend aufgeführten Ionen:

$Tl^{\cdot}$	0	Mole	Wasser	(0,15)	1/2	$Ra^{\cdot\cdot}$	8	Mole	Wasser
$Cs^{\cdot}$	3,3	„	„	(2,7)	1/2	$Ba^{\cdot\cdot}$	13	„	„
$Rb^{\cdot}$	6,1	„	„	(6,4)	1/2	$Sr^{\cdot\cdot}$	17	„	„
$K^{\cdot}$	9,7	„	„	(9,6)	1/2	$Ca^{\cdot\cdot}$	18	„	„
$Na^{\cdot}$	25	„	„	(16,9)	1/2	$Mg^{\cdot\cdot}$	24	„	„
$Li^{\cdot}$	44	„	„	(24)	1/2	$Be^{\cdot\cdot}$	63	„	„
J'	4,2	„	„	(4,3)					
Br'	6,5	„	„	(6,7)					
Cl'	9,5	„	„	(9,6)					
F'	21,7	„	„	(15,7)					

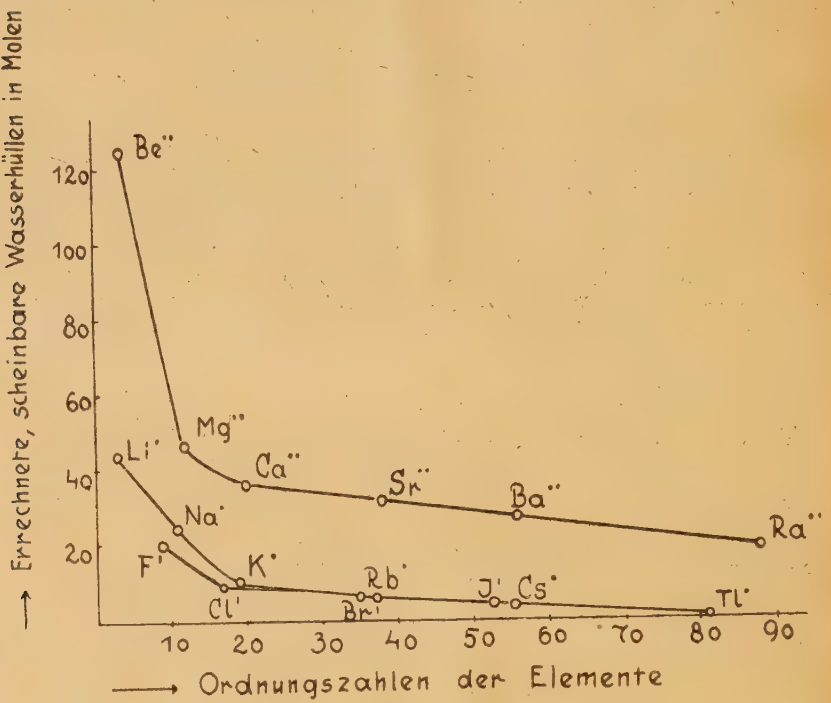
Sehr interessant ist es, daß Smith (11) für die weniger hydratisierten Ionen zu gleichen Hydratzahlen kommt, die oben in Klammern daneben geschrieben sind.

Nimmt man nun für das Kaliumion und das Bromion eine Hydrathülle von 10 bezw. 7 Molen Wasser an, so kann man die Wasserhülle des Natriumions aus den Tensionswerten für die Natrium- bezw. Kaliumbromid enthaltenden Bromlösungen berechnen.

Voraussetzung für die folgende Berechnung ist allerdings, wie oben angegeben wurde, daß Salze vom gleichen Typus (MeX und MX_2, s. Noyes (12)) gleich dissoziiert sind. Für Alkalihalogenide wurde α gleich 0,739, für Erdalkalihalogenide gleich 0,658 gesetzt.

In einer 1,0 n Lösung von Kaliumbromid beanspruchen unter den obigen Voraussetzungen die Ionen K' und Br' von den 1000 g Wasser also (10 + 7) . 18 . 0,739 = 226,14 g Wasser. Für das freie Brom bleiben daher 773,86 g Wasser; die Bromtension dieser Lösung ist 1,57 mm.

In einer Lösung, die statt des Kaliumions das Natriumion enthält, verändert sich die Gesamtkonzentration des freien Broms nicht; das Brom ist scheinbar nur in weniger Wasser gelöst, dies zeigt sich in der höheren Tension (2,2 mm).



Figur 11.

Da sich die zur Lösung des freien Broms erforderlichen Mengen Wasser umgekehrt wie die Tensionen verhalten, folgt aus der Proportion

$$773{,}86 : x = 2{,}2 : 1{,}57$$

die Menge Wasser x, in denen das Brom jetzt gelöst ist. Man erhält hieraus 552,3 g Wasser. Für die Ionen Na' und Br' bleiben 447,7 g Wasser; zieht man hiervon die Menge Wasser ab, die das Bromion bindet, nämlich 93,11 g Wasser, so bleiben für das Natriumion in 0,739 n Lösung 354,59 g Wasser. Auf ein Grammion Natrium kommen dann 354,59 : (18 . 0,739) = 26,66 Mol Wasser.

In der folgenden Uebersicht sind die auf diese Weise erhaltenen Werte zusammengestellt.

Kation	aus der Formel $M_2 = (l_1/l)^2 \cdot M_1$ errechnete Wasserhülle	aus den Tensionswerten errechnete Wasserhülle in Molen	und zwar aus den Tensionswerten von
$Na^{\cdot}$	25	26,7	KBr und NaBr
„	25	27,0	KCl und NaCl
$Li^{\cdot}$	44	28	KCl und LiCl
$^1/_2\,Ba^{\cdot\cdot}$	13	14,7	$MgBr_2$ und $BaBr_2$
$^1/_2$ „	13	15,9	$MgCl_2$ und $BaCl_2$
$^1/_2\,Ca^{\cdot\cdot}$	18	18,8	$MgBr_2$ und $CaBr_2$
$^1/_2$ „	18	17,4	$MgCl_2$ und $CaCl_2$

unter der Voraussetzung einer Wasserhülle für

1 $K^{\cdot}$	von	10	Mol	H_2O	;	1 Br'	von	7	Mol	H_2O
„	„	„	„	„	;	1 Cl'	„	10	„	„
„	„	„	„	„	;	„	„	„	„	„
$^1/_2Mg^{\cdot\cdot}$	„	24	„	„	;	1 Br'	„	7	„	„
„	„	„	„	„	;	1 Cl'	„	10	„	„
„	„	„	„	„	;	1 Br'	„	7	„	„
„	„	„	„	„	;	1 Cl'	„	10	„	„

Die Hydratzahl des Lithiumions stimmt nicht mit der für unendliche Verdünnung berechneten Wasserhülle überein. Es soll unentschieden sein, ob dies darauf zurückzuführen ist, daß die Hydratation mit steigender Konzentration abnimmt. Es ist aber bemerkenswert, daß alle übrigen Hydratzahlen mit den für unendliche Verdünnung berechneten angenähert übereinstimmen (s. auch 13 und 14).

Hantzsch (15) folgerte aus anderen Versuchen kürzlich eine Wasserhülle von 30 Molen Wasser für das Natriumjodid in einer 1,5 n Lösung. Diese Hydratzahl kommt der oben berechneten sehr nahe.

Es muß noch einmal betont werden, daß die durchgeführte Berechnung für die Hydratzahlen aus den Werten für die Bromtension nur einen Versuch darstellt, den verschiedenartigen Verlauf der Kurven zu erklären.

VI. Zusammenfassung.

In der vorliegenden Untersuchung wurden die durch den Zusatz verschiedenartiger Elektrolyte zu wässeriger 0,1 n Brom-

lösung hervorgerufenen Verminderungen bezw. Erhöhungen der Bromtension quantitativ festgelegt.

Aus den erhaltenen Tensionen wurden die Brom-, Tribromionen- und Bromionen-, bezw. Brom-, Dibromchlorionen- und Chlorionenkonzentrationen und die Gleichgewichtskonstanten berechnet.

Die Konstante $k_1 = \frac{[Br_2] \cdot [Br']}{[Br_3']}$ wurde zu 0,05,

die Konstante $k_2 = \frac{[Br_2] \cdot [Cl']}{[Br_2Cl']}$ zu 0,80 bei 10° C

gefunden.

Außerdem wurden für verschiedene Ionen für unendliche Verdünnung die Hydratzahlen berechnet. Es wurde dabei die Annahme gemacht, daß das Thalloion nicht hydratisiert ist. Weiterhin wurde versucht, den verschiedenartigen Verlauf der Kurven für die Bromtension durch eine mehr oder weniger große Hydratation zu erklären und die Hydratzahlen aus den Werten für die Bromtension zu errechnen.

Lebenslauf.

Am 21. März 1900 wurde ich als Sohn des Dr. phil. A. Gerhard in Zürich geboren (Staatsangehörigkeit Hamburg). Von 1906 bis 1918 besuchte ich die Realschulen bezw. Oberrealschulen in Leipzig, Hamburg, Hannover und Göttingen, wurde im Jahre 1918 zur Kaiserlichen Marine einberufen und machte im Jahre 1919 meine Reifeprüfung unter Befreiung von der mündlichen Prüfung. Im S.S. 1919 begann ich an der hiesigen Universität Chemie zu studieren, machte im S.S. 1921 mein anorganisches, im S.S. 1922 mein organisches Verbandsexamen. Ich begann bei Herrn Prof. Dr. Tammann eine Doktorarbeit, die ich infolge der wirtschaftlichen Lage schon Weihnachten 1922 aufgab, um eine Stellung bei der „Erda" A.-G., Institut für geophysikalische Erderforschung, Göttingen, anzutreten. Im Jahre 1924 begann der Abbau bei dieser Gesellschaft, von dem auch ich betroffen wurde. Im W.S. 1924 begann ich die vorliegende Arbeit.

Während meiner Studienzeit (S.S. 19 — W.S. 22/23, W.S. 23/24, W.S. 24 — W.S. 25/26) besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Privatdozenten:

Coehn, Feist, Franck, Götz, Jander, Kötz, Küstner, Mügge, Pohl, Reich, Remy, Tammann, Rausch v. Traubenberg, Windaus, Zsigmondy.

Meinen hochverehrten Lehrern bin ich zu großem Dank verpflichtet.